

1
 Procedimiento de obtención de breas a partir de alquitranes y sus destilados procedentes del alquitrán de hulla, mediante tratamiento térmico oxidativo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de breas aptas para su aplicación como precursores de carbono a partir de alquitranes y sus destilados, mediante la aplicación secuencial y combinada de tres etapas:

- 1.- Reacción: Tratamiento térmico oxidativo, en condiciones suaves de presión y temperatura ($<400^{\circ}\text{C}$, <10 bar g, tiempos de residencia entre 2-10 segundos, y preferiblemente $350-400^{\circ}\text{C}$, 5-10 bar g, 6-10 segundos), utilizando como reactivo aire, oxígeno, aire empobrecido en oxígeno, o sus mezclas.
- 2.- Tratamiento térmico en atmósfera inerte ($340-400^{\circ}\text{C}$, <10 bar g, tiempos de residencia entre 3-10 horas, y preferiblemente $370-400^{\circ}\text{C}$, presión atmosférica, 4-6 horas) para la estabilización del producto de reacción.
- 3.- Destilación fraccionada (preferiblemente en vacío o por arrastre con vapor de agua o gas inerte) para el ajuste del punto de reblandecimiento de la brea o precursor carbonoso, según la aplicación deseada.

Antecedentes del estado de la técnica

Las breas son mayoritariamente producidas mediante la destilación del alquitrán de hulla. El alquitrán, una vez deshidratado y eliminada una primera fracción ligera de BTX ($<5\%$), da lugar a las siguientes fracciones, atendiendo a los distintos cortes de destilación:

- Fracción de aceite de naftalina. Con un rango de destilación $<260^{\circ}\text{C}$ y con un contenido de naftaleno $>50\%$. Representa aproximadamente un 20% del alquitrán y es utilizado para la recuperación de la naftalina de alto valor comercial, y para la fabricación de aceites técnicos.
- Fracción de aceite de antraceno. Mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos policíclicos con rango de destilación $260-400^{\circ}\text{C}$, compuesta principalmente por antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno y carbazol. Representa aproximadamente un 30% del alquitrán, y es un producto directamente comercializable para la producción de negro de humo, en fuerte competencia con diferentes residuos del petróleo. También sería comercialmente interesante convertir en brea la mayor parte de esta fracción.
- Brea. Producto mayoritario de la destilación del alquitrán. Es un sólido negro con un punto de reblandecimiento aproximado de $30-250^{\circ}\text{C}$, caracterizándose de forma básica por el contenido de sustancias insolubles en determinados

disolventes, tales como tolueno y quinoleína. Se trata de una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos policíclicos de tres o más anillos aromáticos condensados. Representa aproximadamente el 50% del alquitrán, y es la materia prima utilizada en la fabricación de electrodos para las industrias del aluminio y grafito.

La obtención de brea puede ser considerada, por lo tanto, una operación puramente física dado que su procesamiento únicamente consiste en la separación de aceites hasta ajustar el punto de reblandecimiento de la brea preexistente en el alquitrán. La calidad de la brea obtenida en el estado de la técnica está, por tanto, gobernada por la calidad de los alquitranes utilizados en el proceso.

La característica del alquitrán de ser un subproducto de las baterías de coque hace de esta materia prima un producto altamente inconsistente, hecho que sólo es posible compensar mediante la formulación de mezclas adecuadas de alquitranes. En cualquier caso, todos los tipos de alquitrán y, por consiguiente, las breas obtenidas a partir de ellos, poseen partículas sólidas en suspensión (IQ primario, secundario y carry-over), además de distintos tipos de impurezas metálicas caracterizadas de forma básica por su contenido en cenizas. Ambos contaminantes perjudican la calidad de la brea y/o hacen disminuir su potencialidad para aplicaciones en materiales carbonosos avanzados.

El aceite de antraceno se obtiene durante la destilación del alquitrán de hulla y se caracteriza por su rango de destilación, siendo éste el comprendido desde unos 260° C hasta la temperatura correspondiente para el ajuste del punto de reblandecimiento de la brea obtenida como producto final (generalmente 400-410° C). El aceite de antraceno está constituido mayoritariamente por hidrocarburos aromáticos de 2-4 anillos bencénicos y sus correspondientes heterociclos de O, N y S, siendo sus principales componentes fenantreno, antraceno, fluoranteno, carbazol y pireno. La elevada aromaticidad del aceite de antraceno y su característica de ser un producto destilado y totalmente destilable en todo su rango, hacen de este producto una materia prima altamente consistente en calidad, lo que sugiere la posibilidad de usos más nobles.

Muchos de los hidrocarburos aromáticos presentes en el aceite de antraceno y bastantes heteroaromáticos se transforman por tratamiento térmico lento, hasta 1000° C en recipiente cerrado debidamente presurizado para evitar su evaporación, en materiales carbonosos anisótropos y grafitizables. Un tratamiento térmico a menor temperatura dejaría la transformación en un estado intermedio, la brea, si bien con bajos rendimientos.

El proceso consiste en una condensación aromática deshidrogenativa que se produce por vía radicalaria. Dicho paso intermedio para la obtención de brea maneja temperaturas todavía excesivamente elevadas y bajas conversiones para ser aplicadas a escala industrial. Esto sugiere la potencialidad de inducir la condensación aromática mediante reacciones catalíticas que promuevan la generación de radicales, su condensación y deshidrogenación a temperaturas más bajas y un mayor rendimiento. Entre los posibles inductores ya utilizados para este tipo de reacciones se encuentran los catalizadores del tipo Friedel-Craft (BF_3/HF , AlCl_3) y el azufre. Tanto por la calidad de los productos finales como por los costes operativos y residuos/subproductos originados, estos catalizadores no son aconsejables, proponiéndose en este caso, y constituyendo un objeto de la presente invención, la utilización de oxígeno, aire, aire empobrecido o sus mezclas.

El tratamiento con aire de alquitranes y breas, así como materiales compuestos, mesofase autosinterizables y fibras ha sido ya utilizado con distintas finalidades. Entre otras, incrementar el peso molecular y punto de reblandecimiento de breas y alquitranes, evitar el hinchamiento durante la carbonización en materiales compuestos carbono/carbono y mesofase autosinterizable, y termoestabilizar las fibras antes de su carbonización.

La patente EP-A-0167046 describe la producción de una brea con bajo contenido en sólidos, mediante la oxidación con aire u oxígeno de una fracción de destilación seleccionada de alquitrán de hulla o un aceite pesado derivado de ella, mientras se calienta a temperaturas de 315-385° C preferiblemente, aunque se menciona la posibilidad de trabajar desde una temperatura inferior (149° C), hasta obtener un producto intermedio deseado. Este producto intermedio se somete posteriormente a destilación por arrastre (stripping) con vapor o un gas inerte, si bien dicha destilación podría eliminarse utilizando temperaturas más elevadas en la fase de oxidación. El resultado es una brea de impregnación utilizable especialmente para fabricar electrodos.

En dicha patente no se contempla la posibilidad de introducir un tratamiento térmico intermedio para mejorar la calidad de la brea (en términos reológicos y carbono fijo) y el rendimiento final, ni se mencionan las condiciones de presión o el tiempo requerido para las etapas de procesamiento.

Descripción de la invención

El procedimiento de la invención, en comparación con el estado de la técnica, utiliza una gama más amplia de materias primas, incluyendo fracciones petroquímicas aromáticas. La brea obtenida según la invención, en comparación con la propia del estado de la técnica, presenta una mayor calidad intrínseca y mejores propiedades con relación a la salud (carcinogénesis) y medio ambiente.

La reacción del oxígeno del aire con el aceite de antraceno a temperaturas $<400^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente $>350^{\circ}\text{C}$, produce una condensación molecular a través de mecanismos que, a juzgar por la reactividad de los principales componentes del aceite de antraceno, parecen ser semejantes a los observados cuando se utiliza azufre como catalizador.

Se ha observado que variables tales como temperatura, tiempo de residencia, flujo de gas (aire/oxígeno), carga del reactor y presión, alteran el transcurso de la reacción, favoreciendo o inhibiendo las reacciones de condensación aromática, vía crítica para la formación de estructuras moleculares compatibles para promover reacciones de condensación aromática en lugar de reacciones de polimerización y entrecruzamientos. Un tratamiento térmico adicional en atmósfera inerte, permite aumentar la planaridad de las moléculas y estabilizar el producto de reacción en términos de depurar posibles reacciones laterales, lo que favorece su mojabilidad, aumenta su grafitizabilidad y mejora los rendimientos de la reacción.

Las breas producidas mediante la presente invención muestran una sustancial reducción de componentes cancerígenos debido a su limitada presencia en el aceite de antraceno y su reacción a través de las condiciones de operación propuestas. Al mismo tiempo, la realización de una destilación fraccionada en vacío, junto con la distribución de pesos moleculares que se alcanza mediante las condiciones de operación seleccionadas, generan una brea con una volatilidad reducida lo que implica un sustancial beneficio medioambiental.

La reacción del aceite de antraceno con el aire genera como subproductos/efluentes únicamente agua (ligeramente contaminada con amoníaco y equivalente en composición a las aguas amoniacaes obtenidas durante el proceso de destilación del alquitrán) y una corriente gaseosa que contiene aire empobrecido, CO y CO_2 . Al estar exenta de partículas sólidas e impurezas metálicas, la brea o el material carbonoso resultante no contendrán tales componentes.

5

Según las condiciones de reacción escogidas, la brea resultante puede generar coques que al ser observados bajo microscopía óptica de luz polarizada, pueden mostrarse como 100% anisótropos o 100% isótropos, dependiendo de las propiedades de la brea que sean de interés.

5

Las breas obtenidas mediante el procedimiento de la invención, dadas sus ventajosas características, son apropiadas para las aplicaciones propias de los precursores carbonosos y, en particular, son útiles para la fabricación de electrodos para industria del aluminio, electrodos de grafito y grafito sintético en general, ligantes para industria de refractarios, impermeabilizantes y pasta electrometalúrgica.

10

El aceite de antraceno que no reacciona, dada la baja selectividad de la reacción, puede ser directamente comercializable, según las aplicaciones habituales de dicha materia prima obtenida por destilación del alquitrán. Adicionalmente, el aumento de la concentración de antraceno/fenantreno, por ser componentes poco reactivos, ocasionaría que dicha fracción incrementara el interés actual en la fabricación de pasta de antraceno.

15

Durante el procesamiento se generan tres situaciones fenomenológicas derivadas de reacciones laterales a evitar.

20

1. Formación de gomas/estructuras entrecruzadas.
2. Generación de partículas sólidas.
3. Generación de estructuras de elevado peso molecular.

Las condiciones de proceso se determinaron al objeto de evitar las reacciones laterales previamente mencionadas, junto a la maximización del rendimiento, economía y seguridad del proceso. Por este motivo se seleccionaron las siguientes variables de operación:

25

- Temperatura: 250-400° C, preferiblemente 350-400° C
- Presión: 5-10 bar g
- Flujo específico de aire (21% O₂): 0,1-0,25 kg/kg de aceite de antraceno
- Tiempo de residencia en reacción: 2-10 segundos, preferiblemente 6-10 segundos
- Conversión en un solo paso: ≤40%. Mediante pasos sucesivos de transformación se alcanzan rendimientos netos superiores al 60%.
- Tratamiento térmico en atmósfera inerte: 340-400° C, 3-10 horas, 0-10 bar g, preferiblemente 370-400° C, presión atmosférica y 4-6 horas

35

6

- Destilación a punto de reblandecimiento: Según la aplicación. Para aplicaciones convencionales entre 85-250° C, Mettler.

De acuerdo con la invención, el procedimiento se realiza mediante la aplicación secuencial combinada en tres etapas:

- Tratamiento térmico oxidativo (reacción)
- Tratamiento térmico en atmósfera inerte (estabilización)
- Destilación fraccionada en vacío (ajuste del punto de reblandecimiento y agotamiento de componentes volátiles)

La brea así obtenida, en comparación con la producida mediante procedimientos estándar, por ejemplo según EP-A-0167046, presenta rendimientos en torno al 50%. Es una brea utilizable en múltiples aplicaciones y presenta mejores propiedades con relación a la salud (contenido en componentes cancerígenos) y medio ambiente (contenido en componentes volátiles).

Descripción de los dibujos

Para la realización del procedimiento de la invención se utilizó, aunque no en forma vinculante o limitativa, la unidad piloto cuyo esquema se ilustra en la Figura 1 adjunta, en la cual las referencias numéricas indican:

1. Reactor
2. Bombas de recirculación
3. Sistema de dosificación de reactivo (aire/oxígeno)
4. Mezclador estático
5. Analizador de oxígeno
6. Depósito de tratamiento térmico
7. Columna de destilación para el ajuste del punto de reblandecimiento.
8. Regulador de presión
9. Reguladores de temperatura
10. Sistemas de calentamiento
11. Recogida de venteos
12. Entrada de aceite de antraceno
13. Purga
14. Recirculación del aceite de antraceno que no reacciona
15. Salida de brea.

Ejemplos

7

Los ejemplos siguientes corresponden a formas de realización de la invención, que se dan a título de ejemplos no limitativos.

5

Como materia prima preferible se utiliza aceite de antraceno procedente de la destilación del alquitrán de hulla, con las siguientes características promedio (aspecto no limitativo):

Materia prima: Aceite de antraceno	
Procedencia	Destilación de alquitrán de alta temperatura
Rango destilación (BS144)	> 260° C
Densidad (ASTM D1298)	> 1,120 g/cm ³ (20° C)
Cenizas (ASTM D482)	< 0,02%
Insoluble en tolueno (BS144)	< 0,1%
Relación atómica C/H (ASTM D5291)	> 1,30

10

De acuerdo con las características ventajosas de la presente invención, pueden ser utilizadas sin ningún inconveniente en cuanto calidad del producto generado, distintas fracciones carboquímicas, ampliando o estrechando el rango de destilación propuesto. La única modificación sustancial que se obtiene es la derivada de un mayor o menor rendimiento del proceso.

15

Si se utilizan aceites no carboquímicos, o componentes con alto contenido en heteroátomos y/o componentes con elevado contenido en estructuras nafténicas y cadenas laterales, la reacción ha de ser llevada con precaución para evitar la formación de gomas y estructuras entrecruzadas. Se recomienda la maximización de la temperatura y reducción de conversión a un solo paso.

20

Ejemplo 1

En la unidad piloto descrita anteriormente se trató una muestra de aceite de antraceno bajo las siguientes condiciones:

25

- Temperatura: 300° C
- Tiempo de residencia: 6 segundos
- Caudal específico de aire: 60 NI/h aire por kg de aceite
- Presión: 5 bar g
- Tratamiento térmico: 400° C, 5 horas, 10 bar g
- Destilación: Ajuste a punto de reblandecimiento 90° C, Mettler

30

8

Se obtuvo una brea con las siguientes características, en comparación con una brea de impregnación estándar, y se obtuvo un rendimiento neto en brea del 55%:

Parámetro	Unidades	Ejemplo 1	Brea estándar
Punto de reblandecimiento (ASTM D3104)	°C, Mettler	90	90
Punto de inflamación (ASTM D92)	°C, COC	274	250-270
Insoluble en tolueno (ISO 6376)	%	29,5	15,0
Insoluble en quinoleína (ASTM D2318)	%	1,0	0,8
Resina beta	%	28,5	14,2
Carbono fijo (CRDG-B10)	%, Sers	44,7	40,1
Velocidad de filtración	g, 80 min	43,3 (6 min)	15-20
Cenizas (ASTM D2415)	%	<0,01	0,1

5 Se observa el sustancial incremento en las propiedades reológicas de la brea obtenida, medidas a través de la velocidad de filtración y el aumento en resina beta y carbono fijo.

Ejemplo 2

10 En la unidad piloto descrita anteriormente se trató una muestra de aceite de antraceno bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 350° C
- Tiempo de residencia: 4 segundos
- Caudal específico de aire: 60 NI/h aire por kg de aceite de antraceno
- 15 • Presión: 5 bar g
- Tratamiento térmico: 400° C, 5 horas, 10 bar g
- Destilación: Ajuste a punto de reblandecimiento 90° C, Mettler

20 Se obtuvo una brea con las siguientes características, en comparación con una brea de impregnación estándar, y se obtuvo un rendimiento neto en brea del 38%:

Parámetro	Unidades	Ejemplo 2	Brea estándar
Punto de reblandecimiento (ASTM D3104)	°C, Mettler	90	90
Punto de inflamación (ASTM D92)	°C, COC	276	250-270
Insoluble en tolueno (ISO 6376)	%	25,3	15,0
Insoluble en quinoleína (ASTM D2318)	%	0,4	0,8
Resina beta	%	24,9	14,2
Carbono fijo (CRDG-B10)	%, Sers	43,1	40,1
Velocidad de filtración	g, 80 min	59 (6 min)	15-20

9

Parámetro	Unidades	Ejemplo 2	Brea estándar
Cenizas (ASTM D2415)	%	<0,01	0,1

Se observa cómo un control de la conversión y una mayor temperatura de reacción (respecto al Ejemplo 1) proporcionan un producto con velocidad de filtración mejorada y una menor generación de insoluble en quinoleína, consecuencia de una menor generación de estructuras entrecruzadas, compuestos de elevado peso molecular y, al realizarse en un menor tiempo, una menor generación de sólidos.

Ejemplo 3

En la unidad piloto descrita anteriormente se trató una muestra de aceite de antraceno bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 350° C
- Tiempo de residencia: 4 segundos
- Caudal específico de aire: 60 NI/h aire por kg de aceite de antraceno
- Presión: 5 bar g
- Tratamiento térmico: 400° C, 5 horas, 10 bar g
- Destilación: Ajuste a punto de reblandecimiento 110° C, Mettler

Se obtuvo una brea con las siguientes características, en comparación con una brea de impregnación estándar, y se obtuvo un rendimiento neto en brea del 35%:

Parámetro	Unidades	Ejemplo 3	Brea estándar
Punto de reblandecimiento (ASTM D3104)	°C, Mettler	110	110
Volátiles (ASTM D2569)	% a 360° C	0,0	0,3
Insoluble en tolueno (ISO 6376)	%	29,2	29,0
Insoluble en quinoleína (ASTM D2318)	%	1,3	10,0
Resina beta	%	27,9	19,0
Carbono fijo (CRDG-B10)	%, Sers	49,0	54,0
Mojabilidad (CRDG SERS)	°C, Goutte	137	134
Cenizas (ASTM D2415)	%	<0,01	0,1
B[a]P equiv.	g/kg, EPA	18	28

En este caso la brea obtenida sería adecuada para la aplicación en breas ligantes para electrodos de la industria del aluminio. En caso de requerirse mayor proporción de insoluble en quinoleína puede realizarse una mezcla con una brea carboquímica de alto contenido en insoluble, para obtener una brea con una resina beta y carbono fijo (normalizado a un nivel de insoluble) mejorados.

A partir de las propiedades anteriores, se observa la potencialidad del proceso para generar precursores de carbono con un menor contenido en compuestos cancerígenos (B[a]P equiv.) y un menor impacto para el medio ambiente (ausencia de componentes volátiles a 360° C).

Ejemplo 4

En la unidad piloto descrita anteriormente se trató una muestra de aceite de antraceno bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 350° C
- Tiempo de residencia: 4 segundos
- Caudal específico de aire: 60 NI/h aire por kg de aceite de antraceno
- Presión: 5 bar g
- Tratamiento térmico: Ninguno
- Destilación: Ajuste a punto de reblandecimiento 90° C, Mettler

Se obtuvo una brea con las siguientes características, en comparación con una brea de impregnación estándar, y el rendimiento neto en brea fue del 35%. También se expone en la tabla siguiente, desde el punto de vista comparativo, la muestra obtenida en el Ejemplo 2 como dato de la eficacia del tratamiento térmico intermedio que se propone en la presente invención.

Parámetro	Unidades	Ejemplo 2	Brea estándar	Ejemplo 4
Punto de reblandecimiento (ASTM D3104)	°C, Mettler	90	90	90
Punto de inflamación (ASTM D92)	°C, COC	276	250-270	272
Insoluble en tolueno (ISO 6376)	%	25,3	15,0	23,8
Insoluble en quinoleína (ASTM D2318)	%	0,4	0,8	0,5
Resina beta	%	24,9	14,2	23,3
Carbono fijo (CRDG-B10)	%, Sers	43,1	40,1	42,0
Velocidad de filtración	g, 80 min	59 (6 min)	15-20	67 (55 min)
Cenizas (ASTM D2415)	%	<0,01	0,1	<0,01

En este caso se observa cómo la aplicación de un tratamiento térmico de estabilización mejora la velocidad de filtración (propiedades reológicas). Al mismo tiempo se verifica la influencia sobre la resina beta, carbono fijo y rendimiento global del tratamiento.

Reivindicaciones

11

- 1.- Procedimiento de obtención de breas a partir de alquitranes y sus destilados, **caracterizado porque** se realiza en tres etapas, en condiciones suaves de presión y temperatura, siendo las etapas: tratamiento térmico oxidativo utilizando como reactivo
5 aire, oxígeno, aire empobrecido en oxígeno, o sus mezclas; tratamiento térmico en atmósfera inerte, y destilación fraccionada.
- 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de
10 tratamiento térmico oxidativo se realiza a una temperatura $<400^{\circ}\text{C}$, una presión $<10\text{ bar g}$ y tiempos de residencia entre 2-10 segundos, y preferiblemente $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$, 5-10 bar g y 6-10 segundos, utilizando como reactivo aire, oxígeno, aire empobrecido en oxígeno, o sus mezclas.
- 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la etapa de
15 tratamiento térmico en atmósfera inerte se realiza a $340\text{--}400^{\circ}\text{C}$, $<10\text{ bar g}$ y tiempos de residencia entre 3-10 horas y, preferiblemente, $370\text{--}400^{\circ}\text{C}$, presión atmosférica y 4-6 horas, a fin de estabilizar el producto de reacción.
- 20 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizado porque** la etapa de destilación fraccionada se realiza preferiblemente en vacío o por arrastre con vapor de agua o gas inerte, a fin de ajustar el punto de reblandecimiento.
- 25 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, **caracterizado porque** como subproducto se obtiene un aceite de antraceno que presenta una concentración de antraceno/fenantreno incrementada.
- 30 6.- Uso de las breas obtenidas mediante el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4, en las aplicaciones propias de los precursores carbonosos.
- 35 7.- Uso de las breas obtenidas según el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4, para la fabricación de electrodos para industria del aluminio, electrodos de grafito (como breas ligantes o breas impregnación) y grafito sintético en general, ligantes para la industria de refractarios, impermeabilizantes y pasta electrometalúrgica.
- 8.- Uso del aceite de antraceno obtenido como subproducto del procedimiento, según la reivindicación 5, para la fabricación de pasta de antraceno.

1/1

Fig. 1